

高鉻 Fe-Cr-C 硬面合金顯微組織研究

*張家銘^{1,2}、施舜寶¹、楊明翰²、范志銘²、王慧君³、黃文星³、吳威德¹

¹中興大學材料科學與工程學系 ²廣泰金屬工業股份有限公司 ³成功大學材料科學與工程學系

本研究使用氣體遮護鎢極電弧銲(GTAW) 製造一系列高鉻 Fe-Cr-C 硬面合金。依據合金填料設計的不同，可產生亞共晶、近共晶及過共晶組織。實驗結果顯示在亞共晶合金包括初晶之 Fe-Cr 固溶體與 $\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 共晶組織。在近共晶合金中可發現有少許初晶之 Fe-Cr 固溶體與多數之 $\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 共晶組織生成。而在過共晶合金中則是以初晶 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物與 $\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 共晶組織構成。在顯微組織的型貌可發現其共晶結構皆以層狀形態存在，但初晶 Fe-Cr 固溶體與 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物之形貌有著明顯不同的差異。初晶 Fe-Cr 固溶體屬於樹枝狀結構，而 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物則是以六方形的形態存在。本研究發現初晶相之形貌是由於固液界面類型的不同所造成的。初晶 Fe-Cr 固溶體為 non-faceted 固液界面，故易於成長為樹枝狀結構。而 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物屬於 faceted 固液界面，因此傾向生長成多方狀結構。此外，在本研究亦發現由於 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物對其溶解度相當低，因此在凝固過程中 $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 碳化物會排斥 Si 原子至基地相。

關鍵詞：硬面合金、顯微結構、固液界面、凝固行為

1、前言

硬面銲覆主要是藉由銲接、熱噴銲或相關的製程將硬質、耐磨的合金被覆在金屬元件表面，藉以降低因磨耗或腐蝕所造成的損失[1]。硬面銲覆除了可以提高工件使用壽命、節省製造維修費用外，還可以減少修理和更換磨損耗件的時間，進而提高工作效率，增加產量[2, 3]。除此之外，硬面銲覆還可以更節省貴重金屬材料的使用，如軋鋼廠的軋輪在運作時，僅僅使用到軋輪的表面，所以可將軋輪內層選用便宜的碳鋼，外層再銲覆含有貴重金屬材料的硬面層，即可達到節省成本的目的。

時至今日，有鑒於金屬機械製品零件成本高漲的趨勢之下，受到磨擦損耗的機具皆可以採用表面銲捕的加工處理。不但銲補成本遠較換購新品便宜數倍，同時可使動力機具在停工最短的時間之內銲補修復繼續工作。因此，硬面銲覆方法已成為目前動力機械和土木機械必須的一門現代化科學技術，也是機械與銲接工業不可缺少的一環。

鎢極惰性氣體遮護電弧銲 (Gas Tungsten Arc Welding, GTAW)，在工業界慣稱 TIG (Tungsten Inert Gas Welding)，也因為使用的惰性保護氣體以氬氣 (argon, Ar) 居多，所以俗稱氬銲。氬銲使用的範圍相當廣泛，由於其有電弧安定、無噴濺、可搭配自動銲接設備等優點，經常用於需要高精密度銲接的地方。因此，鎢極惰性氣體遮護電弧銲也是一項重要的硬面銲覆加工工具，尤其是在較小、較精密的工件表面上。

Fe-Cr-C 合金普遍的被應用於需要高硬度、耐腐蝕、抗磨耗的場合。此合金由於高硬度碳化物的產生，大大的提高了耐磨耗性與硬度值[4]。Fe-12~35Cr-C 合金由於含有大量的高硬度之 M_7C_3 碳化物，因此最常被利用來當硬面合金[5-8]。此類合金之結構通常為 M_7C_3 被相對較軟的沃斯田鐵圍繞組成。而其優越之耐磨耗及沖蝕能力是由於具有良好韌性之沃斯田鐵為基地來支撐大量的硬質碳化物。因此，耐磨耗能力是與從熔池中析出的碳

化物之類型、形貌、數量以及分佈狀況有關，此外也與基地相的形態有關[6]。

一般而言，Fe-Cr-C 合金的微結構觀察通常包括亞共晶、共晶與過共晶結構[7-9]。亞共晶的微結構是由初晶沃斯田鐵相(γ)與共晶 M_7C_3 碳化物組成。過共晶則是由初晶 M_7C_3 碳化物與共晶構成。而亞共晶或過共晶微結構的形成是受到合金成份(C, Cr)影響[10-13]。

大多數 Fe-Cr-C 合金的研究都集中在微結構、機械性質以及耐磨耗性質上。然而，每個相之形貌與其合金元素分佈的相關探討，就比較被忽略。而本研究的目的是探討高鉻之 Fe-Cr-C 合金初晶相之形貌以及其合金元素分佈情況，提供一個根據其顯微結構特性之硬面及耐磨耗應用合金設計準則。

2、實驗步驟

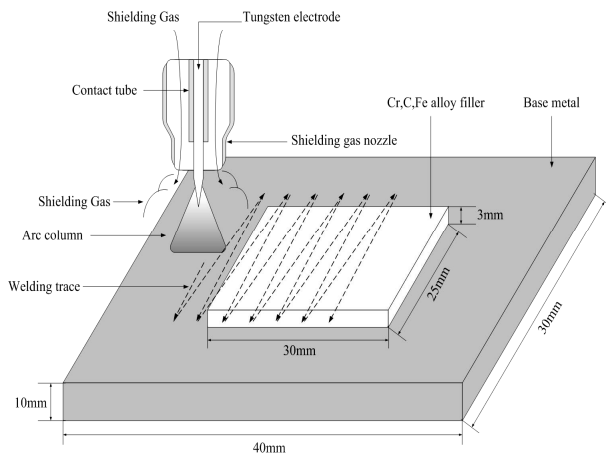
本實驗利用 ASTM A36 為基材 (40mm×30mm×10mm)，在基材上放置預先製成的 Fe-Cr-C 合金填料。然後以鎢極惰性氣體遮護電弧銲 (GTAW) 方法將此填料融化，並與基材結合，形成一平坦的硬面銲覆層。此實驗之銲接參數如表一所示，銲接與實驗配置方法如圖一所示。

將銲覆層以機械加工方式取下，將上表面以砂紙研磨至 1000 號及拋光之後，以 MACMXT III 型 X-ray 繞射儀，利用銅靶 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)，以每分鐘 4° 的繞射速率，繞射角度 2θ 由 30 至 90 度進行分析，以判定銲覆層所包含的相。

銲覆層的化學成份分析是由火花式分光儀進行分析。而由於碳含量高，無法以一般的 SEM 搭配 EDS 準確地進行每個相的成份分析。本研究採用 JEOL JXA-8800M 電子微探分析 (Electron Probe X-Ray Microanalyzer, EPMA) 對各相進行定量的成分分析。在顯微結構方面，採用高解析度的 JEOL JSM-6700F 場發射式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) 觀察其顯微結構與細小的層狀共晶組織。

表一、GTAW 銲接參數

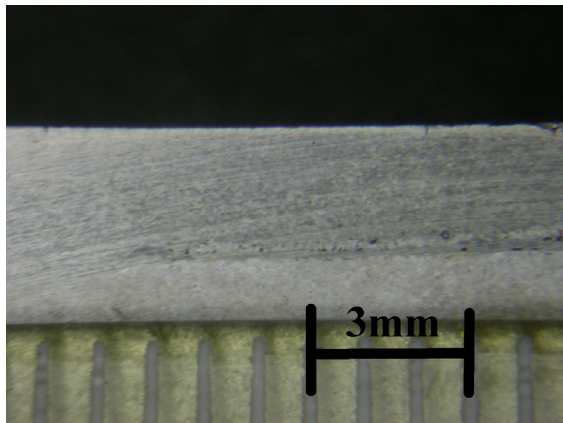
參數	數值
電極型式	
種類	W-2%ThO
直徑	3.2mm
角度	45°
電壓	15V
電流	200A
保護氣體	
種類	Ar
流量	15 l/mm
銲接速度	
移動速度	30 mm/min
擺弧速度	300 mm/min



圖一、硬面銲覆示意圖

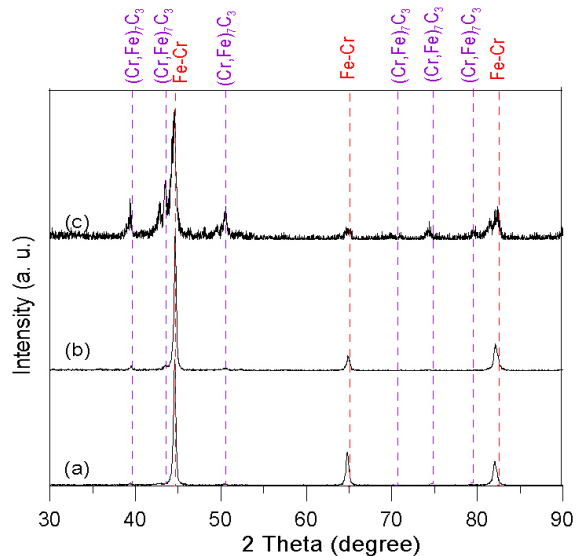
3、結果與討論

本實在銲覆程序完成之後，可以在基材上得到一厚約 2.5mm 的硬面銲覆層。銲覆層的表面平緩，且無龜裂情況發生。將表面些許不平的地方以研磨去除，可得到一平整的硬面銲覆層。圖二所示為此銲覆層的側視圖。可以發現母材與覆層的接合性良好，其接合介面無裂縫產生。



圖二、銲覆層巨觀橫截面

取上表面作X-ray繞射分析，其結果如圖三所示。結果顯示亞共晶有Fe-Cr固溶體的繞射峰存在，其晶體結構為體心立方結構 (BCC)。隨著碳含量增加，(Cr,Fe)₇C₃碳化物之繞射峰開始出現，其為簡單面心六方結構 (Primitive hexagonal)。

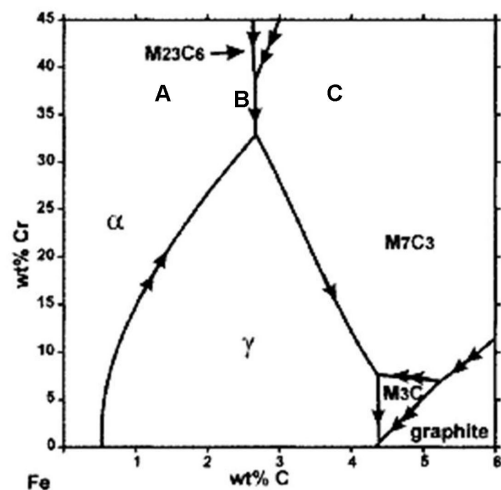


圖三、銲覆層表面之X-ray繞射分析圖：(a)亞共晶，(b)近共晶，(c)過共晶

銲覆層由分光儀分析可得到此硬面銲覆層上表面的化學成份，如表二所示。把銲覆層成份標示於Fe-Cr-C在液態時的三元相圖中[17-20]，如圖四所示。由圖中可知亞共晶Fe-Cr-C合金成份落在 α 相區，而近共晶Fe-Cr-C合金成份落在近 α 相區和M₇C₃相區界面。最後過共晶Fe-Cr-C合金成份則是落在M₇C₃相區。

表二、硬面銲覆層上表面化學成份

銲覆層	化學成份 (wt%)				
	C	Si	Mn	Cr	Fe
A	1.35	0.20	0.18	37.17	bal.
B	2.38	0.20	0.22	36.63	bal.
C	3.85	0.19	0.16	36.86	bal.



圖四、Fe-Cr-C三元液態投影相圖[17-20]

硬面鍍層上表面的顯微結構由場發射電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察。在觀察前先將上表面以化學方式腐蝕。所使用的腐蝕液會將Cr-Fe固溶體 (α 相) 腐蝕，而留下化學較安定的碳化鉻，由圖五所示，凸起部分為 $(Cr,Fe)_7C_3$ ，凹陷部份為Fe-Cr。除了以腐蝕方式判定Cr-Fe與 $(Cr,Fe)_7C_3$ 生成位置之外，亦可由EPMA成分分析得知，在 $(Cr,Fe)_7C_3$ 處有較高的碳含量。

由圖五(a)指出初晶Fe-Cr固溶體(α 相)和 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織存在於亞共晶的Fe-Cr-C鍍層。初晶Fe-Cr固溶體的形貌為樹枝狀而共晶結構為層狀組織。在圖五(b)中，近共晶合金具有大量的層狀 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織與少許的初晶Fe-Cr固溶體。而在圖五(c)顯示過共晶合金由多邊形的初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物與層狀 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織組成。

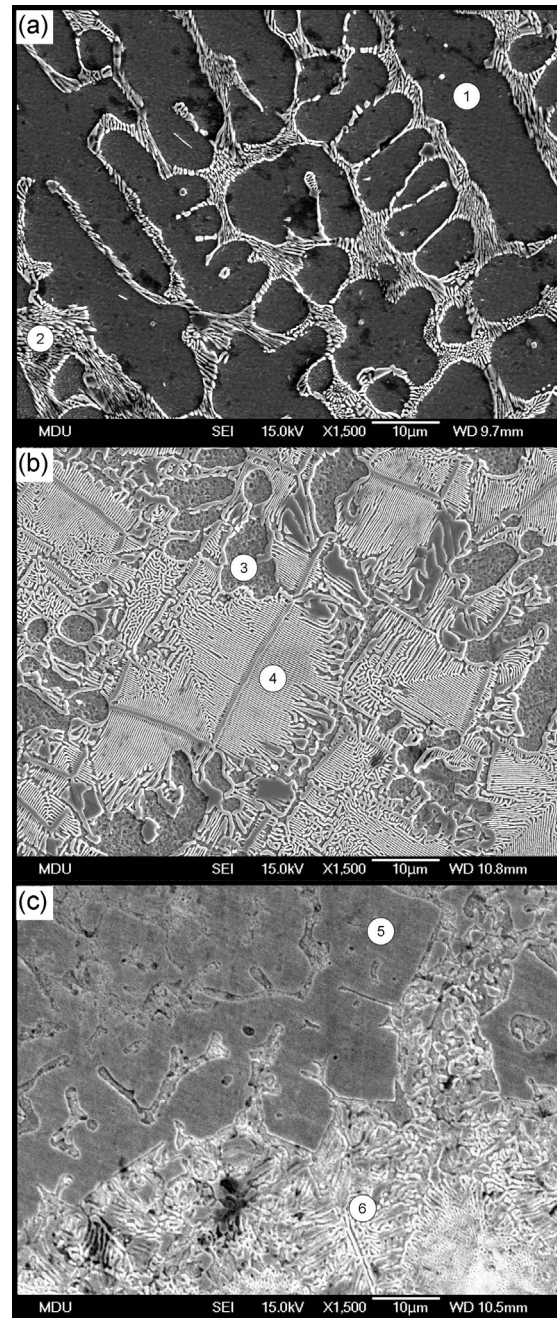
在低碳Fe-Cr-C合金的液態時， α 相的自由能比 M_7C_3 相低。當熔池的溫度開始下降時，液相會先相變成 α 相。由於 α 相的碳溶解度是隨著溫度增加而增加，因此，當 α 相開始形成後，初晶 α 相會開始吸收鐵原子成長，而排出碳和鉻原子到殘餘液體中。因此，初晶 α 相具有較低的碳與鉻原子及較高的鐵原子，如表三所示。最後，當熔池溫度下降至共晶點時，殘餘液體開始相變成 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ ，也就是所謂的共晶反應。

另一方面，在高碳Fe-Cr-C合金中， M_7C_3 相擁有最高的熔點(1838K)與最負的生成自由能。因此，在凝固過程中 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物會最先形成。而 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物會吸收碳與鉻原子成長而排出鐵原子至殘餘液體中。故 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物是富有碳和鉻原子，如表三所示。當溫度達到共晶點時， α 相和 M_7C_3 相的自由能相等，導致兩相同時形成而進行 $[L \rightarrow \alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶反應。

由圖五可發現在亞共晶與過共晶的Fe-Cr-C合金中，初晶相的形貌是不同的。在亞共晶的初晶相是樹枝狀，而在過共晶的初晶相是多邊形的。而初晶相的形貌轉變是與固液界面的類型有關。而Non-faceted 與 faceted固液界面之生長機構如圖六所示。熔化熵是一種方便預測結晶行為的準則。 $\alpha (= \Delta S_f/R)$ 值假如小於2，則其成長模式為non-faceted界面成長。反之，如 α 值大於2時，其固液界面則為faceted界面[21]。其中，大部份金屬的 α 值幾乎小於2，其固液界面屬於non-faceted界面。因此，Fe-Cr 固溶體(即 α 相)具有non-faceted界面。在non-faceted相凝固時，原子可以很容易地被吸附在任意的表面點，因此其晶體形狀主要是被熱與溶質擴散場控制。然而，一個輕微的非等方性因素會導致晶體沿某個晶體方向的樹枝狀成長，像是界面能。而在具有高 α 值的faceted相，像是介金屬化合物或礦物，有本質粗糙與高指數平面可很容易接受到液態原子。最後，這些平面會消失且較慢成長的平面(低指數平面)則會保留。因此， $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物具有facet固液界面，最後會成長成多邊形。

由成份分析發現在凝固過程中，Si原子很強烈地分佈在Fe-Cr相中，但 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物中卻只有極小的溶解度。H.K.D.H. Bhadeshia 也發現由於其

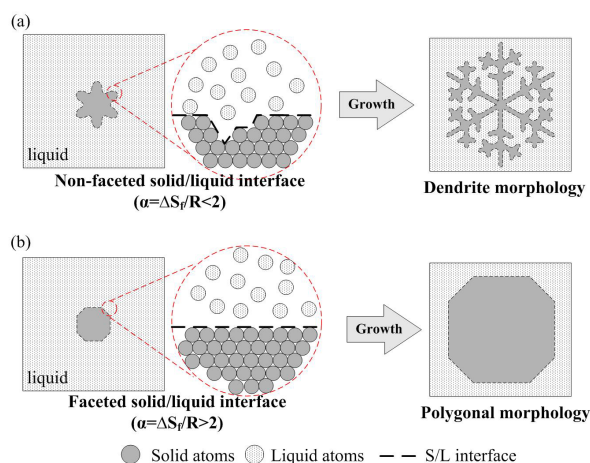
在碳化物相的溶解度極小，大部份被添加的Si則會被分配在肥粒鐵相中[13-16]。這個現象也與本研究所量測的結果很符合。



圖五、鍍層上表面顯微組織：(a)亞共晶，(b)近共晶，(c)過共晶

表三、各別相之成份分析

位置	C	Cr	Si	Mn	Fe
1	0.21	33.07	0.07	0.30	66.35
2	4.43	37.98	0.06	0.34	57.19
3	0.28	28.59	0.09	0.32	70.72
4	4.52	40.15	0.05	0.39	54.89
5	5.53	45.04	0.01	0.31	49.11
6	4.72	35.04	0.04	0.30	59.90



圖六、Non-faceted 與 faceted 固液界面之生長機構

4、結論

本研究利用GTAW鍍覆一系列之高鉻硬面合金，可得到下列結論：

- (1) 高鉻Fe-Cr-C合金所得到的鍍覆層，是由分別由初晶Fe-Cr固溶體與 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物與共晶 $[\alpha + (Cr,Fe)_7C_3]$ 所組成。
- (2) 亞共晶與過共晶之初晶相形貌是由固液界面的類型所控制的。
- (3) Si在 $(Cr,Fe)_7C_3$ 相的溶解度極低，且幾乎分佈於Fe-Cr固溶體中。

5、參考文獻

- [1] K. J. Bransal, *Wear control handbook*, 373, 1980.
- [2] P. Crook and H.N. Farmer, *Metals Handbook*, 758, 1992.
- [3] J. L. Henderon and J. H. Bulloch, *Int. J. Press. Vessels Piping.*, **47**(2), 127-158, 1991.
- [4] V. Balasubramanian, R. Varahamoorthy, C.S. Ramachandran, and S. Babu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3903-3912, 2008.
- [5] A. F. Zhang, J. D. Xing, L. Fang, and J. Y. Su, *Wear*, **257**, 198-204, 2004.
- [6] H. Berns, *Wear*, **254**, 47-54, 2003.
- [7] J. D. Xing, Y. M. Gao, E. Z. Wang, and C. G. Bao, *Wear*, **252**, 755-760, 2002.
- [8] S. Aso, S. Goto, Y. Komatsu, and W. Hartono, *Wear*, **250**, 511-517, 2001.
- [9] Y. Matsubara, N. Sasaguri, K. Shimizu, and S.K. Yu, *Wear*, **250**, 502-510, 2001.
- [10] L. Lu, H. Soda, and A. McLean, *Mater. Sci. Eng.*, **A347**, 214-222, 2003.
- [11] C. Fan, M.C. Chen, C. M. Chang, and W. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 908-912, 2006.
- [12] C.W. Kuo, C. Fan, S. H. Wu, and W. Wu, *Mater. Trans.*, **48**, 2324-2328, 2007.
- [13] S. Buytoz, M.M. Yildirim, and H. Eren, *Mater. Lett.*, **59**, 607-614, 2006.
- [14] Y. Matsubara, K. Ogi, and K. Matsuda, *AFS Trans.*, **89**, 183-196, 1982.
- [15] K. Ogi, Y. Matsubara, and K. Matsuda, *AFS Trans.*, **89**, 197-204, 1982.
- [16] Y.F. Liu, Z.Y. Xia, J.M. Han, G.L. Zhang, and S.Z. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 863-867, 2006.
- [17] G. V. Raynor, and V. G. Rivlin, *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, 143-155, 1988.
- [18] K. Bungardt, E. Kunze, and E. Horn, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **29** (3), 193-203, 1958.
- [19] N. R. Griffing, W.D. Forgeng, and G.W. Healy, *Trans. TMS-AIME*, **224**, 148-159, 1962.
- [20] R.S. Jackson, *J. Iron Steel Inst.*, **208** (2), 163-167, 1970.
- [21] K. Kurz, *Fundamentals of solidification*, *Trans Tech SA*, 1984.
- [22] L.E. Svensson, B. Gretoft, B. Ulander, and H.K.D.H. Bhadeshia, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1015-1019, 1986.
- [23] S. Atamert and H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng.*, **A130**, 101-111, 1990.
- [24] S. Atamert and H.K.D.H. Bhadeshia, *Proceedings of Heat Treatment 87*, 39-43, 1988.
- [25] S. Atamert and H.K.D.H. Bhadeshia, *Recent Trends in Welding Science and Technology*, 273-278, 1989.

誌謝

感謝國科會計畫(NSC-96-2221-E-005-054)對此研究經費的贊助使得得以完成此論文，作者在此致上最深的謝意。